Zur Kenntnis

der

isomeren Xylidine und Xylenole.

Inaugural-Dissertation

der hohen

philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Albert Töhl

aus Rostock.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1886.

Referent: Prof. Dr. **Jacobsen.**

Unsere Theorie über die Structur der aromatischen Verbindungen lässt sechs isomere Xylidine und eben so viel Xylenole voraussehen. Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist die Darstellung und Untersuchung der bis jetzt noch nicht bekannten Isomeren; es mag daher das in der Literatur über Xylidine und Xylenole Vorliegende zunächst kurz zusammengefasst werden.

Ein angebliches Xylidin ist zuerst 1850 von Cahours[1]) aus dem bei 128—130° siedenden Kohlenwasserstoff des Holzgeistes und fünf Jahre später von Church[2]) aus dem bei 126—128° siedenden, für Xylol gehaltenen Theil des Holzgeistes dargestellt worden.

Die Eigenschaften eines reinen oder doch nahezu reinen Xylidins beschrieb zuerst Deumelandt[3]) (1866), der aus einem bei 140° siedenden Steinkohlentheerxylol eine bei 240° siedende Nitroverbindung, und hieraus durch Reduction ein Xylidin erhielt, welches bei 214—216° destillirte und mit Salzsäure ein leicht krystallisirbares Salz bildete. Grössere Mengen Xylidin sind dann 1869 von Hofmann und Martius[4]) aus hochsiedendem Anilinöl dargestellt. Sie reinigten die Base durch Ueberführung in das Nitrat, welches ziemlich schwer löslich war und gut krystallisirte. Aus dem durch mehrfache Krystallisation gereinigten Salze schieden sie die Base ab, für welche sie den Siedepunkt 212° fanden. Aus einem auf

[1]) Cahours, Compt. Rend. XXX, 319.
[2]) Church, Phil. Mag. [4] IX, 453.
[3]) Deumelandt, Zeitschr. f. Chem. 1866, 21.
[4]) Hofmann u. Martius, Ber. II, 412.

ähnliche Weise erhaltenen Xylidin hat etwas später Genz[1]) die Acetylverbindung dargestellt, für welche er den Schmelzpunkt 112—113° angiebt. Ueber isomere Xylidine berichtet zuerst Tawildarow[2]) (1870). Er gewann durch Nitrirung von Steinkohlentheerxylol ein Nitroxylol, und hieraus ein Xylidin, welches bei 216° siedete und eine bei 123° schmelzende Acetylverbindung lieferte. Aus einem Dinitroxylol stellte er ein Nitroxylidin und hieraus durch Ueberführung in die Diazoverbindung und Zersetzung derselben mit Alkohol ein zweites Nitroxylol dar, welches dann in das Xylidin übergeführt wurde. Von letzterem wird nur bemerkt, dass es gleichfalls eine bei 123° schmelzende Acetylverbindung lieferte. Charakteristische Unterscheidungsmerkmale dieser beiden aus verschiedenen Nitroxylolen erhaltenen Basen sind nicht angegeben.

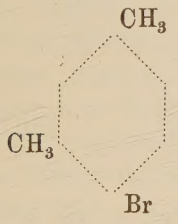
Im Jahre 1876 verarbeitete Hofmann[3]) eine grosse Menge (42 Kg.) eines zwischen 200 und 240° siedenden Anilinöls und stellte daraus durch fractionirte Krystallisation der salpetersauren Salze zwei Xylidine dar, von denen er das eine, mit α bezeichnete, genauer untersuchte. Ausser dem bei 127—128° schmelzenden Acetxylid stellte er verschiedene andere Derivate dar, so durch Nitriren des letzteren ein Acetnitroxylidin, hieraus ein Nitroxylidin etc. Ein Xylidin von genau denselben Eigenschaften wie dieses α-Xylidin gewann er auch durch Erhitzen von salzsaurem Paratoluidin mit Methylalkohol auf 300°.

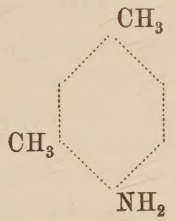
Ungefähr ein Jahr später gewann Wroblewsky[4]) ein Xylidin aus Metaxylol und stellte die Identität desselben mit dem Hofmann'schen α-Xylidin fest. Die Constitution dieses Xylidins ergab sich nun aus den Untersuchungen

---

[1]) Genz, Ber. II, 686.
[2]) Tawildarow, Zeitschr. f. Chem. 1870, 418.
„ Ber. II, 533.
[3]) Hofmann, Ber. IX, 1292.
[4]) Wroblewsky, Ber. X, 1248.

von Wroblewsky,[1]) der durch Ersetzung der Amidogruppe ein Bromxylol darstellte, welches nach der Fittig'schen Synthese mit Methyljodid und Natrium Pseudocumol gab. Da nun in diesem die Stellung der Methylgruppen 1,3,4 ist, so musste die Constitution des Brommetaxylols und des α-Metaxylidins folgende sein:





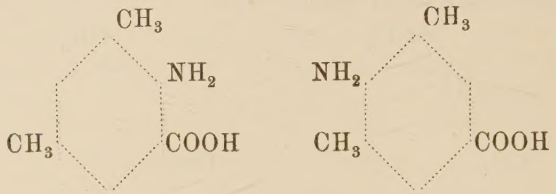
Diese Constitution bestätigten dann die verschiedenen Untersuchungen. Wie schon erwähnt, hatte Hofmann[2]) dieses Xylidin durch Methylirung von Paratoluidin erhalten; es musste also die NH_2-Gruppe zu einer Methylgruppe in der Para-Stellung stehen. Wroblewsky hatte durch Bromiren der Acetylverbindung des α-Xylidins und Entfernung der Amidogruppe ein Bromxylol dargestellt, das Brom durch Aethyl ersetzt und nun durch Oxydation dieses Aethyldimethylbenzols Mesitylensäure erhalten. Danach musste also das α-Xylidin wirklich ein Derivat des Metaxylols sein. Wenn nun aber die Methylgruppen in der Meta-Stellung, und die Amidogruppe zu einer Methylgruppe in der Para-Stellung stehen müssen, so ist nur die obige Constitution möglich.

Im Jahre 1878 wurden von Jacobsen[3]) durch Schmelzen von Xylolsulfonsäuren mit Kali folgende vier isomere Xylenole dargestellt:

das 1,3,4 = m = Xylenol,
„ 1,3,2 = m = Xylenol,
„ 1,2,4 = o = Xylenol und
„ Paraxylenol.

[1]) Wroblewsky, Ber. IX, 497.
[2]) Hofmann, Ber. IX, 1295.
[3]) Jacobsen, Ber. XI, 23.

Ein neues Metaxylidin gewann Schmitz[1]) kurz darauf. Durch Nitrirung von Mesitylensäure erhielt er zwei isomere Nitromesitylensäuren und hieraus durch Reduction zwei Amidomesitylensäuren. Diese müssen folgende Constitution haben:



Durch Destillation mit Kalk erhielt er aus beiden ein Xylidin. Der Säure, die durch Absprengen der Carboxylgruppe das α-Metaxylidin lieferte, und die er mit α bezeichnet, konnte nur die erste der beiden oben gezeichneten Constitutionsformeln zukommen. Es musste demnach die β-Amidomesitylsäure das Metaxylidin geben, in welchem die Amidogruppe zwischen den beiden Methylgruppen steht. Leider wurde dieses aus Mangel an Material nicht eingehend untersucht, Schmitz beschreibt nur das salzsaure Salz.

In demselben Jahre noch lehrte uns eine Arbeit von Schaumann[2]) das Paraxylidin kennen.

Ende 1880 veröffentlichte Wroblewsky[3]) eine Arbeit „über isomere Xylidine". Mittelst Salpetersäure gereinigtes, rohes Xylol wurde nitrirt und reducirt. Das so erhaltene Gemisch von Xylidinen wurde längere Zeit mit Eisessig erwärmt. Es zeigte sich nun, dass bei der fractionirten Destillation der nach dem Erkalten erstarrten Masse bis zu 310° viel unverändertes essigsaures Xylidin überging. Das über 320° übergehende Acetxylid erwies sich als Derivat des 1,3,4 = m = Xylidins. Es wurde nitrirt, aus dem Acetnitroxylidin nach Absprengen der

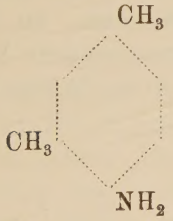
[1]) Schmitz, Ann. 193, 179.
[2]) Schaumann, Ber. XI, 1537.
[3]) Wroblewsky, Ann. 207, 91.

Acetylgruppe und Entfernung der Amidogruppe ein Nitroxylol erhalten, welches durch Reduction ein Xylidin gab. Letzteres spricht Wroblewsky als 1,3,5 = m = Xylidin an, ohne aber einen Beweis für diese symmetrische Constitution zu liefern. Aus dem nicht acetylirten Xylidin stellte er nach nochmaliger Behandlung mit Eisessig verschiedene Salze dar und bezeichnete es, ohne wieder einen Beweis dafür zu liefern, als Orthoxylidin von der Stellung 1,2,4.

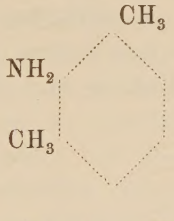
Später gewann Jacobsen[1]) aus reinem Orthoxylol das 1,2,4 = o = Xylidin und stellte fest, dass es mit Wroblewsky's „Orthoxylidin" nicht übereinstimmte.

Das früher von Schmitz dargestellte 1,2,3 = m = Xylidin wurde noch von Grevingk[2]) erhalten, aber auch dieser Chemiker macht nur wenige Angaben darüber. Er giebt den Siedepunkt zu 214,5° und den Schmelzpunkt des Acetylderivats zu 174° an.

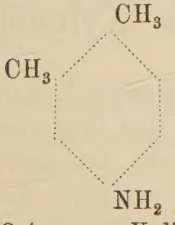
Folgendes Schema mag uns nun eine Uebersicht über die bisher bekannten Xylidine geben:



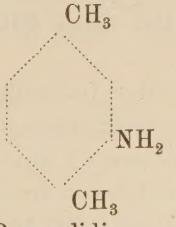
1,3,4 = m = Xylidin
(Hofmann, Wroblewsky).



1,3,2 = m = Xylidin
(Schmitz).



1,2,4 = o = Xylidin
(Jacobsen).



Paraxylidin
(Schaumann).

[1]) Jacobsen, Ber XVII, 159.
[2]) Grevingk, Ber. XVII, 2422.

Die von Jacobsen dargestellten vier Xylenole entsprechen obigen Constitutionsformeln. — Wroblewsky (s. o.) lehrte ein Metaxylidin kennen, welches von dem am längsten bekannten 1,3,4 = m = Xylidin verschieden war, und welches er als die symmetrische Verbindung bezeichnete. Wroblewsky hat es unterlassen, zur Begründung dieser Vermuthung darauf hinzuweisen, dass sein Xylidin in seinen Eigenschaften auch mit dem von Schmitz aus der β-Amidomesitylensäure gewonnenen 1,2,3 = m = Xylidin nicht übereinstimmte, wonach es ohne Weiteres als das symmetrische anzusprechen wäre. Da in der That die über das 1,2,3 = m = Xylidin gemachten Angaben für eine genaue Vergleichung nicht ausreichen, so habe auch ich die Verschiedenheit der Xylidine von Schmitz und Wroblewsky nicht als ausgemacht angenommen, sondern es für geboten gehalten, die Constitution des vermuthlich symmetrischen Xylidins sicher zu bestimmen, bevor ich es als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des noch unbekannten symmetrischen Xylenols benutzte. Da ferner das 1,2,3 = o = Xylidin und das entsprechende Xylenol unbekannt sind, so wird vorliegende Arbeit in zwei Theile zerfallen.

I.
Ueber das symmetrische Metaxylidin und das entsprechende Xylenol.

Bei der Darstellung des symmetrischen Xylidins ging ich von völlig reinem Metaxylol aus und folgte ganz der von Wroblewsky angewandten Methode. Das zuerst dargestellte 1,3,4 = m = Xylidin wurde acetylirt, das Acetxylid nitrirt, die Acetylgruppe abgespalten, die Amidogruppe durch salpetrige Säure und Alkohol entfernt und das zweite Nitrometaxylol schliesslich in das entsprechende Xylidin übergeführt.

Metaxylol wurde nach und nach in einen in Eiswassser stehenden Kolben mit ungefähr der vierfachen Menge mässig stark rauchender Salpetersäure unter fortwährendem Umschütteln eingetragen. Beim Eingiessen der klaren salpetersauren Lösung in Eiswasser schied sich das 1,3,4 = Nitrometaxylol ölig ab. Nachdem es zunächst mit Wasser, dann mit kohlensaurem Natron und schliesslich wieder mit Wasser gewaschen war, wurde es mit Wasserdämpfen destillirt und dann mit Eisen und Essigsäure reducirt. Das so erhaltene 1,3,4 = m = Xylidin wurde durch Destillation gereinigt und zur Ueberführung in die Acetylverbindung einige Stunden lang mit Eisessig am Rückflusskühler gekocht. Das entstandene Acetylderivat wurde mit Wasser ausgefällt und aus Alkohol krystallisirt.

Das **Acetxylid** $C_6H_3.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{4}{N}H.\ C_2H_3O$ schmolz bei 128° (127° nach Wroblewsky, 127—128° nach Hofmann, 128° nach Grevingk).

Das **Acetnitroxylidin**

$C_6H_3.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{5}{N}O_2.\ \overset{4}{N}H.\ C_2H_3O$,

durch allmäliges Eintragen des Acetxylids in kalte concentrirte Salpetersäure gewonnen, ist ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. Es bildet bei langsamer Ausscheidung aus warmer alkoholischer Lösung schwach gelbliche Octaeder mit stark ausgeprägter Combinationsstreifung. Aus siedendem Wasser krystallisirt es in fast farblosen Nadeln. Es schmilzt constant bei 172—173°. (Genau so giebt Hofmann an, während Wroblewsky 180° fand).

Um die Acetylgruppe abzuspalten, wurde das Acetnitroxylidin mit concentrirter Schwefelsäure im Paraffinbad kurze Zeit auf 105—110° erwärmt und

das **Nitroxylidin** $C_6H_2.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{5}{N}O_2.\ \overset{4}{N}H_2$ durch Eingiessen der erkalteten schwefelsauren Lösung in Eiswasser abgeschieden. Es bildet keine Salze mit verdünnten Säuren. Es ist sehr leicht löslich in Aether und

Alkohol und krystallisirt aus alkoholischer Lösung in sehr langen, schön rothen Nadeln. Mit Wasserdämpfen destillirt und aus Alkohol krystallisirt, schmolz es constant bei 70°. (69° nach Hofmann, 76° nach Wroblewsky.)

Das **Nitroxylol** $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{5}{N}O_2$, welches aus der vorigen Verbindung durch Behandlung mit salpetriger Säure und Alkohol erhalten wurde, bildete nach der Destillation im Dampfstrom und einmaliger Krystalisation aus Alkohol grosse flache Nadeln von gelber Farbe. Durch Destillation und mehrfache Krystallisation lässt es sich fast farblos erhalten. In Aether und Alkohol ist es sehr leicht löslich. Es schmilzt bei 71° und siedet bei 255°. (67° und 255° nach Wroblewsky.)

Constitutionsbestimmung.

Um die Constitution der hier beschriebenen Verbindungen mit Sicherheit zu bestimmen, oxydirte ich das bei 71° schmelzende Nitroxylol zu einer Nitrometatoluylsäure.

Als Oxydationsmittel wurde zunächst eine mit vier Theilen Wasser verdünnte Salpetersäure angewandt. Es zeigte sich aber, dass auch nach Tage langem Kochen nur Spuren von Säure entstanden waren, und stärkere Salpetersäure wirkte ebenfalls nur äusserst träge oxydirend. Günstiger zeigte sich die Anwendung von Chromsäure-Gemisch. Nitroxylol wurde mit ungefähr der berechneten Menge bichromsauren Kaliums und verdünnter Schwefelsäure längere Zeit am Rückflusskühler gekocht und nach vollendeter Einwirkung das Gemisch mit Aether ausgeschüttelt. Der Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung wurde mit kohlensaurem Natron behandelt, von dem noch unangegriffenen Nitroxylol die Lösung des Natriumsalzes abfiltrirt, und nun mit Salzsäure die entstandene Säure abgeschieden. Schon die Bestimmung des Schmelzpunktes zeigte, dass das Oxydationsproduct keine einheitliche Säure war, sondern vermuthlich ein Gemisch

von Nitrotoluylsäure und Nitrophtalsäure. Es wurde daher der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, und zwar zuerst kurze Zeit in alkalischer Lösung, um noch anhängendes Nitroxylol zu entfernen. Das nach dem Ausfällen der Säure übergehende Destillat war vollkommen klar und schied auch nach dem Erkalten keine Säure aus. Nach Neutralisation sehr grosser Mengen desselben mit kohlensaurem Natron und Eindampfen der äusserst verdünnten Lösung wurde aus dem Rückstand die Nitrotoluylsäure gefällt. Diese Methode gab immerhin nur schlechte Ausbeute, da ein Theil des Nitroxylols zur Nitrophtalsäure oxydirt, und ein anderer sehr erheblicher Theil vollkommen verbrannt wurde. Es wurde daher als drittes Oxydationsmittel übermangansaures Kali angewandt, welches sich am zweckmässigsten erwies. Nitroxylol wurde in Eisessig gelöst und nach und nach mit etwas weniger als der berechneten Menge übermangansauren Kaliums versetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad ging die Oxydation ziemlich schnell von Statten. Nach dem Abfiltriren von dem ausgeschiedenen Manganoxyd wurde die Essigsäure zum grössten Theil verdampft, der Rückstand mit kohlensaurem Natron neutralisirt und aus der filtrirten Lösung die Nitrotoluylsäure ausgefällt. Die so in befriedigender Menge erhaltene Säure hat vollkommen dieselben Eigenschaften wie die durch Oxydation mit Chromsäure und Destillation mit Wasserdämpfen gewonnene.

Die **Nitrometatoluylsäure** $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}OOH . \overset{5}{N}O_2$ wurde durch Ueberführung in das Bariumsalz und wiederholte Krystallisation gereinigt. Sie ist sehr leicht löslich in Aether und Alkohol. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung scheidet sie sich in kleinen, warzenförmigen Gruppen ab. Aus heissem Wasser, worin sie ziemlich reichlich löslich ist, krystallisirt die Säure in farblosen Nadeln, die zu einer seideglänzenden Masse zusammentrocknen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 167°.

Ihr **Bariumsalz** ($C_6H_3.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{5}{N}O_2.\ \overset{5}{C}OO)_2\ Ba + 4\ H_2O$ krystallisirt aus heissem Wasser in warzenförmigen Gruppen mikroskopischer Nadeln. Bei gewöhnlicher Temperatur bedarf es etwa 325 Theile Wasser zur Lösung.

Für vier Molekküle Krystallwasser wurden:

berechnet:	gefunden:
12,66 % H_2O	I. 12,65 % H_2O.
	II. 12,57 % H_2O.

Von den vier möglichen Nitrometatoluylsäuren sind bisher schon drei dargestellt worden, nämlich:

$C_6H_3.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{3}{C}OOH.\ \overset{2}{N}O_2.$ (Schmelzpunkt 219°) [1])

$C_6H_3.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{3}{C}OOH.\ \overset{4}{N}O_2.$ (Schmelzpunkt 182°) [2])

$C_6H_3.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{3}{C}OOH.\ \overset{6}{N}O_2.$ (Schmelzpunkt 211°) [3])

Schon daraus, dass meine Nitrometatoluylsäure mit keiner dieser drei Säuren übereinstimmte, konnte geschlossen werden, dass sie die vierte symmetrische Säure sein müsse. Um dies ausser Zweifel zu stellen, führte ich sie in die entsprechende Oxytoluylsäure über.

Die Nitrotoluylsäure wurde der Einwirkung von Zinn und Salzsäure unterworfen, und nach beendeter Reduction das Zinn aus der stark verdünnten Lösung mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das Filtrat vom Schwefelzinn wurde eingedampft und so die salzsaure Verbindung der Amidotoluylsäure erhalten. Letztere wurde in verdünnter schwefelsaurer Lösung in der Kälte mit einer Lösung der berechneten Menge salpetrigsauren Natriums behandelt und dann die Diazoverbindung durch Kochen zersetzt.

Die so dargestellte Oxymetatoluylsäure gab mit Eisenchlorid keine Blaufärbung, sondern einen rothbraunen Niederschlag, der sich in sehr überschüssigem Eisensalz mit dunkelbrauner Farbe löste. Sie war selbst in kaltem

---

[1]) Jacobsen, Ber. XIV, 2353.

[2]) Ebendas.

[3]) Kreusler, Zeitschr. f. Chem. 1866, 370. Vgl. Jacobsen a. a. O

Wasser ziemlich leicht löslich. Den Schmelzpunkt der einmal umkrystallisirten Säure fand ich bei 202—203°.

Wenn auch die zu geringe Menge der Säure mir keine ganz vollständige Reinigung gestattete, so bleibt doch nicht der geringste Zweifel, dass diese Oxytoluylsäure mit der von Jacobsen[1]) dargestellten symmetrischen Säure identisch ist, die in ganz reinem Zustande bei 208° schmilzt. Die von Jacobsen beschriebenen beiden Nitrometatoluylsäuren liefern eisenbläuende Oxytoluylsäuren. Von der Kreusler'schen Nitrometatoluylsäure ist die meinige schon durch ihren viel niedrigeren Schmelzpunkt hinreichend unterschieden, auch würde jene eine schon bei 173° schmelzende Oxytoluylsäure geben.

Das Nitrometaxylol, dessen symmetrische Constitution hiermit erwiesen war, wurde durch Eisen- und Essigsäure reducirt, nach vollendeter Reduction das Xylidin durch Alkali ausgefällt und mit Wasserdämpfen überdestillirt.

Das **symmetrische m-Xylidin** $C_6H_3.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{5}{N}H_2$ ist ein farbloses, bei Zutritt von Luft und Licht sich allmälig bräunendes Oel, welches bei —15° nicht fest wurde und ganz constant bei 222° siedete. (Quecksilber ganz im Dampf. Wroblewsky fand 220°—221°.) Von verdünnten Säuren wird es leicht aufgelöst und bildet damit schön krystallisirende Salze.

Das salzsaure, salpetersaure und schwefelsaure Salz stimmten durchaus mit den von Wroblewsky beschriebenen Salzen überein.

Salzsaures Xylidin $C_6H_3.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{5}{N}H_2.\ HCl$ krystallisirt in weissen Nadeln und ist sublimirbar wie Salmiak. Aus seiner wässrigen Lösung wird es durch concentrirte Salzsäure ausgeschieden. Es enthält kein Krystallwasser. Es wurde

berechnet:	gefunden:
22,54 % Cl.	I. 22,48 % Cl.
	II. 22,55 % Cl.

[1]) Jacobsen, Ber. XIV, 2357.

Salpetersaures Xylidin $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{5}{N}H_2.NO_3H$ krystallisirt in langen, büschelförmig gruppirten, schön glänzenden Nadeln.

Schwefelsaures Xylidin

$(C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{5}{N}H_2)_2\,SO_4H_2 + H_2O$

bildet schöne, flache Nadeln von beträchtlicher Grösse; es enthält ein Molekül Krystallwasser.

Berechnet:	Gefunden:
26,14 % SO_4H_2	I. 26,02 % SO_4H_2
	II. 26,23 % SO_4H_2

Das **Acetxylid** $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{5}{N}H.C_2H_3O$, durch Kochen des Xylidins mit Eisessig dargestellt, krystallisirt aus Alkohol oder Aether in grossen farblosen Blättern, aus heissem Wasser mehr nadelförmig. Sein Schmelzpunkt blieb beim Umkrystallisiren aus den verschiedenen Lösungsmitteln völlig constant bei 138°. (Wroblewsky giebt 144,5° an.)

Das **symmetrische m-Xylenol** $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{5}{O}H$ wurde aus dem symmetrischen m-Xylidin durch Diazotiren und Kochen mit Wasser gewonnen. Ich löste eine gewogene Menge Xylidins in überschüssiger, stark verdünnter Schwefelsäure auf, setzte in Eiskälte nach und nach eine verdünnte Lösung von etwas weniger als der berechneten Menge salpetrigsauren Natriums hinzu und erhitzte dann zum Sieden. Beim Erwärmen wurde die ursprünglich klare, farblose Flüssigkeit gelb und trübe, und neben der Stickstoffentwickelung machte sich der charakteristische, phenolartige Geruch bemerkbar. Die Flüssigkeit war nach dem Sieden durch gelbe ölige Tropfen getrübt, die nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur auch nach längerer Zeit nicht fest wurden. Erst als ich die Flüssigkeit durch Eiswasser kühlte, erstarrten die Tropfen zu einer röthlichen Masse, und das in Wasser gelöste Xylenol krystallirte in feinen, fast farblosen Nadeln heraus, die nach dem Trocknen eine zusammenhängende, filzige Masse

bildeten. Zur Reinigung wurde das Xylenol erst mit Wasserdämpfen und dann für sich destillirt. So behandelt, stellte es einen rein weissen Körper dar, der aus Wasser in sehr langen, feinen farblosen Nadeln krystallisirte, den Schmelzpunkt 64° und den Siedepunkt 219.5° zeigte. Mit Eisenchlorid giebt das Xylenol weder in wässriger noch in alkoholischer Lösung eine auffallende Färbung.

Das **Xylenolnatrium** $C_6H_3.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{3}{C}H_3.\ O\overset{5}{N}a$ ist in kalter, concentrirter Natronlauge sehr schwer löslich. Löst man das Xylenol in überschüssiger starker Natronlauge, so scheidet sich beim langsamen Erkalten die Natriumverbindung in grossen, glänzenden Krystallblättern aus, und die Flüssigkeit erstarrt schliesslich zu einer dicken Krystallmasse.

Tribromxylenol $C_6.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{2}{B}r.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{4}{B}r.\ \overset{5}{O}H.\ \overset{6}{B}r.$ entsteht durch Zusatz von überschüssigem Brom zu einer kalten Lösung von Xylenol in Eisessig. Mit Wasser ausgefällt und aus heissem Alkohol krystallisirt, bildet es feine verfilzte Nadeln, die bei 162,5° schmelzen. Eine Brombestimmung bestätigte den Bromgehalt.

Berechnet:	Gefunden:
66,8 % Br.	66,76 % Br.

II.

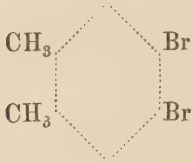
Ueber das Orthoxylidin von der Stellung 1,2,3 und das entsprechende Xylenol.

Zur Gewinnung des 1,2,3 = Orthoxylidins wurde folgender Weg eingeschlagen. Aus reinem Orthoxylol wurde das feste Dibromorthoxylol[1]) dargestellt, welches die symmetrische Constitution 1,2,4,5 hat. Dieses wurde nitrirt, das Mononitroproduct durch Eisen- und Essigsäure

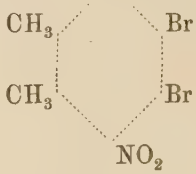
[1]) Jacobsen, Ber. XVII, 2372.

reducirt und das entstandene Dibromorthoxylidin durch Natriumamalgam in das Xylidin übergeführt.

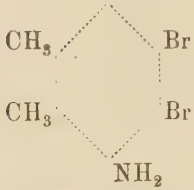
Folgende Formeln mögen zur Veranschaulichung des Verfahrens dienen:



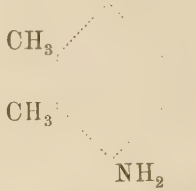
Festes Dibromorthoxylol.



Mononitro-dibromorthoxylol.



Dibromorthoxylidin.



1,2,3 = Orthoxylidin.

Zur Darstellung des festen Dibromorthoxylols wurde zu reinem, mit etwa 5 % Jod versetzten Orthoxylol in der Kälte die berechnete Menge Brom allmälig unter stetem Umschütteln hinzugesetzt, das erhaltene Product mit Wasser und etwas Alkali ausgeknetet und dann auf ein Saugefilter gebracht. Die grösste Menge des bei der Bromirung entstandenen flüssigen Dibromorthoxylols kann so von dem festen getrennt werden. Letzteres erhält man dann durch Krystallisation aus Alkohol leicht ganz rein.

Das **Mononitrodibromorthoxylol**

$C_6H.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{2}{C}H_3.\ \overset{3}{N}O_2.\ \overset{4}{B}r.\ \overset{5}{B}r.$

entsteht beim Eintragen des gepulverten Dibromorthoxylols in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde es abfiltrirt, gewaschen und

aus heissem Alkohol krystallisirt. Es bildet farblose Nadeln, die bei 141° schmelzen.

Berechnet:	Gefunden:
51,8 % Br.	51,86 % Br.

Das **Dinitrodibromorthoxylol,**

$C_6.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{2}{C}H_3.\ \overset{3}{N}O_2.\ \overset{4}{B}r.\ \overset{5}{B}r.\ \overset{6}{N}O_2$

welches in geringer Menge neben der vorigen Verbindung entsteht, ist in kaltem Alkohol fast unlöslich und lässt sich daher von dem Mononitroproduct leicht trennen. Aus siedendem Alkohol scheidet es sich beim Erkalten in kleinen Nädelchen aus, die bei ungefähr 250° schmelzen.

Das **Dibromorthoxylidin**

$C_6H.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{2}{C}H_3.\ \overset{3}{N}H_2.\ \overset{4}{B}r.\ \overset{5}{B}r.$

wurde aus dem Mononitroderivat durch Erwärmen mit Eisen- und Essigsäure gewonnen und durch Destillation im Wasserdampfstrom abgeschieden. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in schönen, farblosen Nadeln, die bei 103° schmelzen. Es bildet mit Säuren keine Salze.

Berechnet:	Gefunden:
57,3 % Br.	I. 57,23 % Br.
	II. 57,19 % Br.

Schon bei der Einwirkung von Eisen- und Essigsäure wird dem Dibromxylidin allmälig etwas Brom entzogen. Es macht sich dadurch bemerkbar, dass bei der Krystallisation des Dibromorthoxylidins in der letzten Mutterlauge ein öliges Product zurück bleibt, dessen Bromgehalt wesentlich niedriger ist als der des Dibromxylidins. Lässt man Zinn und Salzsäure sehr anhaltend auf das Nitrodibromorthoxylol einwirken, so erhält man ein bromarmes, indess niemals bromfreies, flüssiges Gemenge der Reductionsproducte.

Die vollständige Entbromung des Dibromxylidins gelang durch Anwendung von Natriumamalgam. Das Dibromxylidin wurde in wässrigem Weingeist gelöst und

im schwach erwärmten Wasserbade der Einwirkung von Natriumamalgam ausgesetzt. Die Reaction verläuft äusserst langsam, erst nach wochenlanger Einwirkung zeigte sich das abgeschiedene Xylidin bromfrei. Neben dem Xylidin waren schmierige Substanzen in nicht unerheblicher Menge entstanden, so dass die Ausbeute eine ziemlich geringe war.

Das so gewonnene

Orthoxylidin, $C_6H_3.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{2}{C}H_3.\ \overset{3}{N}H_2$

über dessen Constitution kein Zweifel möglich ist, stellte ein farbloses, an der Luft sich allmälig bräunendes Oel dar, welches bei 221—222° siedete und selbst bei —15° nicht fest wurde.

Das **salzsaure Orthoxylidin**

$C_6H_3.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{2}{C}H_3.\ \overset{3}{N}H_2.\ HCl + H_2O$

ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in grossen, glänzenden Blättern. Durch Salzsäure wird es aus seiner concentrirten Lösung ausgeschieden. Es sublimirt leicht zu einer voluminösen, schneeartigen Masse. Der Chlorgehalt entsprach obiger Formel.

Berechnet:	Gefunden:
20,2 % Cl.	I. 20,15 % Cl.
	II. 20,23 % Cl.

Salpetersaures Orthoxylidin

$C_6H_3.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{2}{C}H_3.\ \overset{3}{N}H_2.\ NO_3H$

ist ebenfalls leicht löslich in Wasser und krystallisirt in sehr langen farblosen Nadeln.

Schwefelsaures Orthoxylidin

$(C_6H_3.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{2}{C}H_3.\ \overset{3}{N}H_2)_2\ SO_4H_2$

ist etwas schwerer löslich in Wasser und bildet grosse, blättrige Krystalle ohne Wassergehalt.

Berechnet:	Gefunden:
28,8 % SO_4H_2.	I. 28,87 % SO_4H_2.
	II. 28,8 % „

Das **Acetxylid,**

$C_6H_3.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{2}{C}H_3.\ \overset{3}{N}H.\ C_2H_3O$

durch Kochen des Xylidins mit Eisessig dargestellt, krystallisirt aus Alkohol oder Wasser in langen feinen Nadeln, die bei 131° schmelzen.

Das aus dem Orthoxylidin auf dem oben beim Metaxylenol beschriebenen Wege gewonnene

Orthoxylenol

$C_6H_3.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{2}{C}H_3.\ \overset{3}{O}H$

krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Weingeist in sehr langen, feinen Nadeln. Es schmilzt bei 75° und siedet bei 218°. (Quecksilberfaden ganz im Dampf.) Mit Eisenchlorid giebt es in wässriger Lösung eine blaue Färbung.

Das **Orthoxylenolnatrium**

$C_6H_3.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{2}{C}H_3.\ \overset{3}{O}Na$

ist wie das oben beschriebene Metaxylenolnatrium in kalter concentrirter Natronlauge schwer löslich.

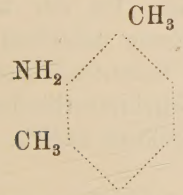
Das **Tribromorthoxylenol**

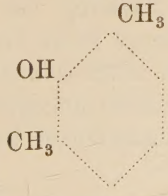
$C_6.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{2}{C}H_3.\ \overset{3}{O}H.\ \overset{4}{B}r.\ \overset{5}{B}r.\ \overset{6}{B}r.$

krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen Nadeln, die bei 184° schmelzen,

Berechnet:	Gefunden:
66,8 % Br.	66,74 % Br.

Anhangsweise mag erwähnt werden, dass ich mir noch die Aufgabe stellte, das benachbarte m-Xylidin und das entsprechende Xylenol, über welche Verbindungen





nur sehr wenig bekannt ist, näher zu untersuchen.

Zur Gewinnung dieses Xylidins wählte ich denselben Weg, auf welchem es von Schmitz (s. o.) erhalten ist. Ich stellte mir zunächst aus reinem Mesitylen β-Amidomesitylensäure dar und destillirte diese mit Kalk.

Da die Gewinnung der genannten Säure mit grossem Aufwand von Mesitylen verbunden ist, so habe ich nur eine geringe Menge derselben zur Darstellung des Xylidins anwenden können. Ich kann daher von letzterem nichts wesentlich Neues berichten.

Das **salzsaure Xylidin**

$C_6H_3.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{2}{N}H_2\text{-}HCl.\ \overset{3}{C}H_3$

krystallisirt ausgezeichnet in wasserfreien, monoklinen Krystallen.

Das **schwefelsaure Xylidin**

ist sehr leicht löslich in Wasser und scheidet sich beim langsamen Verdunsten der Lösung in sehr grossen, säulenförmigen Krystallen ab, die unter dem Exsikkator verwittern.

Das **Acetxylid,**

$C_6H_3.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{2}{N}H\text{-}C_2H_3O.\ \overset{3}{C}H_3$

auf dem gewöhnlichen Wege dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in schön glänzenden Blättern. Es schmilzt bei 175—176° (nach Grevingk 174°).

Das **benachbarte Metaxylenol,**

$C_6H_3.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{2}{O}H.\ \overset{3}{C}H_3$

welches ich in geringer Menge aus dem Xylidin darstellte, krystallisirte aus Wasser in langen feinen Nadeln. Es gab keine Färbung mit Eisenchlorid. Da mir bei der geringen Menge keine absolute Reinigung desselben möglich war, so schmolz mein Präparat bedeutend niedriger, als von Jacobsen angegeben. Die Natriumverbindung ist in kalter concentrirter Natronlauge schwer löslich.

Zum Schlusse meiner Arbeit will ich noch darauf aufmerksam machen, dass nach Veröffentlichung der Resultate derselben in den Berichten[1]) eine Arbeit von Nölting und Forel[2]) „Zur Kenntnis der sechs isomeren Xylidine“ erschienen ist. Zur Darstellung des symmetrischen m-Xylidins haben genannte Chemiker denselben Weg eingeschlagen wie ich; ihre Angaben stimmen, abgesehen von einigen unwesentlichen Abweichungen der Schmelzpunkte, mit den meinigen überein.

Vorliegende Untersuchungen wurden im chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Jacobsen, noch an dieser Stelle meinen Dank für die mir freundlichst bei dieser Arbeit gewährte Unterstützung auszusprechen.

---

[1]) Ber. XVIII, 359 u. 2561.
[2]) Ber. XVIII. 2668.